

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08J 9/00		A1	(11) 国際公開番号 WO96/27633
			(43) 国際公開日 1996年9月12日(12.09.96)
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日 PCT/JP96/00500 1996年3月1日(01.03.96)		(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, RU, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) 優先権データ 特願平7/44053 1995年3月3日(03.03.95) JP		添付公開書類 国際調査報告書	
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP)			
(72) 発明者; および (73) 発明者/出願人(米国についてのみ) 長谷川卓也(HASEGAWA, Takuya)[JP/JP] 近藤孝彦(KONDO, Takahiko)[JP/JP] 〒233 神奈川県横浜市港南区大久保3-36-5 旭化成大久保寮 Kanagawa, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 浅村皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)			

(54) Title : MICROPOROUS POLYETHYLENE FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE FILM.

(54) 発明の名称 ポリエチレン微多孔膜および製造方法

(57) Abstract

A microporous polyethylene film that is excellent in mechanical strength, permeability and productivity and has such a high reliability as to secure the safety of batteries even under severe conditions. The film is characterized by having a cross-linked structure, a porosity of 20-80 %, a gel fraction of 1 % or above, and a mean pore diameter of 0.001-0.1 μm as determined by the permeation method.

(19)日本国特許庁 (JP)

再公表特許 (A1)

(11)国際公開番号

WO 96/27633

発行日 平成10年(1998)4月28日

(43)国際公開日 平成8年(1996)9月12日

(51)Int.Cl.*

識別記号

F I

C 08 J 9/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

出願番号	特願平8-526761
(21)国際出願番号	PCT/JP 96/00500
(22)国際出願日	平成8年(1996)3月1日
(31)優先権主張番号	特願平7-44053
(32)優先日	平7(1995)3月3日
(33)優先権主張国	日本 (JP)
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), AU, CA, CN, J P, KR, RU, US

(71)出願人	旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72)発明者	長谷川 阜也 神奈川県横浜市港南区大久保3-36-5 旭化成大久保寮
(72)発明者	近藤 孝彦 神奈川県横浜市港南区大久保3-36-5 旭化成大久保寮
(74)代理人	弁理士 梶村 皓

(54)【発明の名称】 ポリエチレン微多孔膜および製造方法

(57)【要約】

架橋構造を有し、気孔率が20~80%、ゲル分率が1%以上、透過法による平均孔径が0.001~0.1μmである事を特徴とする機械強度・透過性・生産性に優れ、過酷な状況下でも電池の安全性を確保できるようなくるめて高い信頼性を有するポリエチレン微多孔膜及び同ポリエチレン微多孔膜の製造方法。

【特許請求の範囲】

1. 架橋構造を有し、気孔率が20～80%、ゲル分率が1%以上、透過法による平均孔径が0.001～0.1 μmである事を特徴とする高強度かつ耐熱性に優れたポリエチレン微多孔膜。
2. 収縮残存率が15%以上である事を特徴とする請求項1に記載のポリエチレン微多孔膜。
3. ヒューズ速度が5.0以上である事を特徴とする請求項1、2に記載のポリエチレン微多孔膜。
4. 突刺強度が300g以上である事を特徴とする請求項1ないし3に記載のポリエチレン微多孔膜。
5. 突刺強度が400g以上である事を特徴とする請求項1ないし4に記載のポリエチレン微多孔膜。
6. 160℃のシリコンオイル中における破断時間が20秒以上である事を特徴とする請求項1ないし5に記載のポリエチレン微多孔膜。
7. ポリエチレンと可塑剤からなる熱溶液を調製し、該熱溶液を冷却固化してシートを成形し、該シートを少なくとも一軸方向に延伸して延伸膜を得、該延伸膜中に含まれる可塑剤を抽出除去する工程よりなる微多孔膜の製造方法において、いずれかの工程もしくはその後で、少なくとも一回の架橋処理を施す事によって製造されたポリエチレン微多孔膜。
8. 延伸後に架橋処理を施す事によって製造された請求項7に記載のポリエチレン微多孔膜。
9. ポリエチレンと可塑剤からなる熱溶液を調製し、該熱溶液を冷却固化してシートを成形し、該シートを少なくとも一軸方向に延伸して延伸膜を得、該延伸膜中に含まれる可塑剤を抽出除去する工程よりなる微多孔膜の製造方法において、いずれかの工程もしくはその後で、少なくとも一回の架橋処理を施す事を特徴とするポリエチレン微多孔膜の製造方法。
10. 延伸後に架橋処理を施す事を特徴とする請求項9に記載のポリエチレン微多孔膜の製造方法。

11. 架橋処理の方法が電子線照射である事を特徴とする請求項9 又は10 に記載のポリエチレン微多孔膜の製造方法。
12. 可塑剤を抽出除去した後に電子線を照射する事を特徴とする請求項9 ないし11 に記載のポリエチレン微多孔膜の製造方法。
13. 請求項1 ないし8 に記載のポリエチレン微多孔膜を用いた電池用セパレーター。
14. 請求項13 に記載の電池用セパレーターを用いた電池。

【発明の詳細な説明】

ポリエチレン微多孔膜および製造方法

技術分野

本発明は電池用セパレーターに適したポリエチレン微多孔膜およびその製造方法に関するものである。

背景技術

ポリエチレン微多孔膜は精密濾過膜、電池用セパレーター、コンデンサー用セパレーター、等に使用されている。このうち電池用セパレーター、特にリチウムイオン電池用セパレーターとして使用する際には微多孔膜の機械強度や透過性の様な一般的な特性に加えて、電池内部が過熱した際にセパレーターが溶融して電極を覆う皮膜となり、電流を遮断する事によって電池の安全性を確保するという「ヒューズ効果」が求められている。

ポリエチレン微多孔膜の場合には、ヒューズ効果が発現する温度すなわちヒューズ温度は概ね130～150℃にある事が知られており、何らかの理由で電池内部が過熱してもヒューズ温度に達した時点で前記微多孔膜が溶融して電極を皮膜となって覆うので電流が遮断され、電池反応が停止する。ところが温度上昇が極めて急激な場合にはヒューズ後もさらに電池温度が上昇し、結果的に前記皮膜が破れて電流が復帰(ショート)してしまう事があり安全性に問題があった。このような過酷な条件下でも電池の安全性を確保できるような高い耐熱性を持ったポリエチレン微多孔膜の開発が課題とされていた。

例えば、特開平4-206257号公報では、ポリエチレンよりも高融点のポリプロピレンをポリエチレンにブレンドする事によって耐熱性を向上させる方法が開示されている。かかる方法によれば、微多孔膜におけるある程度の耐熱性の向上は期待されるが、ポリプロピレンがブレンドされているとは言え過熱による溶融後に容易に流動して破膜してしまい、電池の安全性の確保という点では本質的な改善とはなっていなかった。また、ポリプロピレンはポリエチレンと相溶性が低く、微多孔膜の中で両者が分離するため強度が低下するという欠点があった。

一方、特開平3-105851号公報では、特定量の超高分子量ポリエチレンを高分子量のポリエチレンにブレンドする事によって機械強度を向上させる方法が開示されている。超高分子量ポリエチレンは溶融後もかなりの粘度、すなわち形状保持性を有するため前記公開公報に開示の方法によるポリエチレン微多孔膜は副次的に溶融後の破膜も起こり難くなつたが、過酷な条件下ではやはり破膜してしまい、先の公報に開示の発明と同様に本質的な解決とはなつていない。

さらに、特開昭56-73857号公報、特開昭63-205048号公報、特開平3-274661号公報、特開平1-167344号公報、特開平6-329823号公報ではポリオレフィン微多孔膜を架橋する事によってその機械強度、酸化強度、耐熱強度、等を向上させる方法が開示されている。

このうち特開昭56-73857号公報に開示の発明は不活性充填剤を含んだ鉛電池用の微多孔膜に向けられているが、同微多孔膜の機械強度は 120 kg/cm^2 と低くセパレーターとしては不適格な膜といえる。

また、特開昭63-205048号公報に開示されたポリエチレン微多孔膜は最大孔径 $20\text{ }\mu\text{m}$ の大孔径膜であり、ヒューズ効果が発現しにくくと共に金属の析出や崩落した活物質による短絡が懸念されるためセパレーターとしては適さない。

また、特開平1-167344号公報では架橋剤の添加による方法が開示されているが、該公報によるポリオレフィン微多孔膜は破断強度が 330 kg/cm^2 以下と低いためセパレーターとしては適さない。

また、特開平3-274661号公報には特開昭56-73856号公報と同様の不活性充填剤を配合した特殊な微多孔膜および延伸開孔法で製造された微多孔膜に対して $0.1 \sim 10\text{ Mrad}$ という比較的低線量で電離放射線照射を行う方法が開示されている。しかし該公報の第3図、第4図に見られるように、これらのポリオレフィン微多孔膜に対して十分な架橋を施すとヒューズ時のインピーダンスの上昇が緩慢となり、電流遮断の遅れを招くと共に、場合によっては不完全なヒューズ状態でのセパレーターが逆に抵抗成分となって電池が発熱しかねないという危険性があった。また、これらの微多孔膜は市場ニーズからみてその機械強度が低く、電池の生産性向上の面でも支障があった。

また、特開平6-329823号公報にはポリオレフィン製のシートを架橋したあとポリオレフィンの良溶媒に浸漬してシートを膨潤させ、収縮を防止するか延伸する事によって微多孔膜を製造する方法が開示されている。かかる方法は従来のポリエチレン微多孔膜に必須であったポリエチレン熱溶液の製造工程の省略を目的として考案されたものであるが、その耐熱性については何ら言及されておらず、また熱溶液を経ないでシートが製造されるために高倍率の延伸が難しく、従って、高強度を有するシートが得難いという問題点があった。さらに、シートの膨潤に時間を要し工業プロセスとして成り立ち難いという問題点があった。

発明の開示

本発明の課題は上述の問題点を解決し、機械強度・透過性・生産性に優れ、かつ過酷な状況下でも電池の安全性を確保できるような鋭敏なヒューズ効果と高い耐熱性を併せ持つポリエチレン微多孔膜を提供する事にある。

かかるポリエチレン微多孔膜を得るために鋭意研究を重ねた結果、特定のポリエチレン微多孔膜あるいはその中間製品に対して架橋処理を施す事により、鋭敏なヒューズ効果と高い耐熱性を併せ持つポリエチレン微多孔膜が得られる事を見いだし本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明の第1の側面は、

架橋構造を有し、気孔率が20~80%、ゲル分率が1%以上、透過法による平均孔径が0.001~0.1μmである事を特徴とする高強度かつ耐熱性に優れたポリエチレン微多孔膜に向けられている。好ましくは、収縮残存率が15%以上のポリエチレン微多孔膜、より好ましくはヒューズ速度が5.0以上である、ポリエチレン微多孔膜、更に好ましくは、突刺強度が300g以上のポリエチレン微多孔膜、更により好ましくは突刺強度が400g以上のポリエチレン微多孔膜、最も好ましくは160℃のシリコンオイル中における破断時間が20秒以上のポリエチレン微多孔膜に関する。

本発明の第二の側面は、ポリエチレンと可塑剤からなる熱溶液を調製し、該熱溶液を冷却固化してシートを成形し、該シートを少なくとも一軸方向に延伸して延伸膜を得、該延伸膜中に含まれる可塑剤を抽出除去する工程よりなる微多孔膜の製造方法において、いずれかの工程もしくはその後で、少なくとも一回の架橋

処理を施す事によって製造されたポリエチレン微多孔膜に向かっている。より好ましくは延伸後に架橋処理を施す事によって製造されたポリエチレン微多孔膜に関する。

本発明の第三の側面は、ポリエチレンと可塑剤からなる熱溶液を調製し、該熱溶液を冷却固化してシートを成形し、該シートを少なくとも一軸方向に延伸して延伸膜を得、該延伸膜中に含まれる可塑剤を抽出除去する工程よりなる微多孔膜の製造方法において、いずれかの工程もしくはその後で、少なくとも一回の架橋処理を施す事を特徴とするポリエチレン微多孔膜の製造方法に向かっている。

好ましくは、延伸後に架橋処理を施す事を特徴とするポリエチレン微多孔膜の製造方法、より好ましくは架橋の方法が電子線照射である事を特徴とするポリエチレン微多孔膜の製造方法、もっとも好ましくは、可塑剤を抽出除去した後に電子線を照射する事を特徴とするポリエチレン微多孔膜の製造方法に関する。

本発明の第四の側面は第一～第三の側面に係るポリエチレン微多孔膜を用いた電池用セパレーターに向かっている。

本発明の第五の側面は、第四の側面に係る電池用セパレーターを用いた電池に向かっている。

発明を実施する最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

まず本発明のポリエチレン微多孔膜について説明する。

本発明者らはセパレーターのヒューズ速度について詳細に検討を重ねた結果、架橋微多孔膜セパレーターの場合のヒューズ速度はその微孔の孔径、製膜に用いられたポリマーの分子量、および微多孔膜のゲル分率等の影響を受けるが、このうち孔径の影響が最も顕著である事を見いたした。そこで特定の微多孔膜およびその中間製品に対して架橋を試みたところ、従来の微多孔膜では数Mr adの電子線照射でヒューズ速度が顕著に低下したのに対し、本発明の微多孔膜はその孔径が小さいため材料であるポリマー分子量や微多孔膜のゲル分率の影響を大きく受ける事なく、高い耐熱性と鋭敏なヒューズ効果を併せ持つ微孔膜を製造する事が可能となることを見い出し本発明を完成させたものである。

《ゲル分率》

微多孔膜の架橋構造を規定するゲル分率は、ASTM D2765に準拠した測定法によって評価できるが、本発明におけるゲル分率は1%以上、好ましくは5%以上、さらに好ましくは10%以上である。ゲル分率の上限については特に限定はないが、例えば電子線照射による架橋の場合、過度の照射は微多孔膜の強度低下を招く恐れがあるため概ね80%を目安としてその架橋構造をコントロールする事が好ましい。

《収縮残存率》

セパレーターの耐熱性は架橋によって顕著に向上去るが、耐熱性が向上してもショートの原因となる収縮応力は出来るだけ低減しておく事が好ましい。

例えば本発明の製造方法において、架橋を施すタイミングは大きく分けて延伸前と延伸後がある。このうち延伸後に架橋すると、延伸によって引き延ばされた分子が架橋点で固定されているためヒューズ時の微多孔膜の収縮を抑える事が可能であり、このため延伸前の架橋と比較して同じゲル分率でもさらに該膜の耐熱性を向上させる事が出来る。

一方、延伸前に架橋すると、ヒューズした微多孔膜は架橋時の形状に戻ろうとして大きな収縮応力が発生するため、電池構造によっては延伸後に架橋した微多孔膜の場合と比較してショートしやすくなる傾向がある。この傾向は、特にゲル分率が30%以上と高いときに現れやすい。

上述のことから明らかな如く、ヒューズ時の微多孔膜の収縮のしにくさは、その収縮残存率によって評価される。本発明に係る微多孔膜の収縮残存率は15%以上、好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上である。

《ヒューズ特性》

本発明のポリエチレン微多孔膜のヒューズ温度は、簡易セル測定におけるインピーダンスの温度依存性より求める事が出来る。本発明に係る微多孔膜のヒューズ温度は100°C~160°C、好ましくは110°C~140°C、さらに好ましくは120°C~135°Cである。前記ヒューズ温度が160°Cより高いと電池用セパレーターとして用いたときに、電解液の変質や電極の暴走反応等が懸念される。また、自動車の内部など、高温下での使用が不可避であることを考慮すると微多孔膜の100°C未満のヒューズ温度は好ましくない。

ヒューズの鋭敏性(ヒューズ速度)は、簡易セル測定においてインピーダンス $1000\ \Omega$ におけるインピーダンスの対数の温度上昇率より求める事が出来る。本発明に係る微多孔膜のヒューズ速度は5.0以上が好ましく、10.0以上がさらに好ましい。前記ヒューズ速度が5.0未満では、不完全なヒューズ状態に起因するセパレーター自身の発熱が無視できなくなり、好ましくない。

ちなみに、前述の特開平3-274661号公報に開示されている微多孔膜のヒューズ速度は、未架橋膜で10.0、架橋膜では2.1であった。

《耐熱性評価》

本発明の微多孔膜のセパレーターとしての耐熱性は、最終的にはこれを用いて電池を組立てたときの過充電試験や外部短絡試験、加熱試験といった各種加速試験によって評価されるが、本発明者らは微多孔膜のヒューズ後の破膜挙動について詳細に検討した結果、これらの加速試験の評価結果が160°Cのシリコンオイル中における破断時間と強く相関する事を見いだした。

すなわち、本発明に係るポリエチレン微多孔膜は160°Cのシリコンオイル中で20秒以上の破断時間を有しているが、該膜は前記の全ての加速試験で合格であった。一方、従来技術に係るポリエチレン微多孔膜はいずれも一つ以上の加速試験で不合格となったが、これらの破断時間は20秒以下であり 加速試験の結果とよく対応した。

このように本発明に係るポリエチレン微多孔膜は鋭敏なヒューズ効果と高い耐熱性を有するが、その他の一般物性に関しても $25\ \mu$ 換算透気度2000秒以下、破断強度 $500\ kg/cm^2$ 以上であり、耐熱性のみならず機械強度や透過性においても従来のポリエチレン微多孔膜を凌駕する性能を備えている。

本発明で使用するポリエチレンはエチレンを主体とした結晶性の重合体である高密度ポリエチレンもしくはエチレンと α -オレフィンとの共重合体が好ましく、さらにこれらにポリプロピレン、中密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、EPR等のポリオレフィンを30%以下の割合でブレンドしたものでも差し支えない。

ポリエチレンの重量平均分子量は10万から400万、好ましくは20万から100万、さらに好ましくは20万から70万である。分子量が10万より小さ

いとシートの延伸時に破断しやすく、400万より大きいとシート製造用の熱溶液の製造が困難になると共に得られた微多孔膜のヒューズ効果も緩慢となるため好ましくない。また、ブレンドや多段重合等の手段によって使用するポリマーの重量平均分子量を好ましい範囲に調節しても差し支えない。

微多孔膜の膜厚は1～500μm、好ましくは10～200μm、さらに好ましくは15～50μmであり、前記膜厚が1μmより小さいとその機械強度が十分ではなく、500μmより大きいと電池の小型軽量化に支障が生じる。

微多孔膜の気孔率は20～80%、好ましくは30～60%であり、気孔率が20%より小さいと透過性が十分ではなく、80%より大きいと十分な機械強度が得られない。

微孔の平均孔径はプルラン等の水溶性高分子を用いた透過法によって測定することが出来る。本発明に係る微多孔膜の微孔の平均孔径は0.001～0.1μm、好ましくは0.005～0.05μm、さらに好ましくは0.01～0.03μmであり、平均孔径が0.001μmより小さいと透過性が充分ではなく、平均孔径が0.1μmより大きいとヒューズ効果が緩慢になるため好ましくない。

微多孔膜の突き刺し強度は300g以上、好ましくは400g以上、さらに好ましくは450g以上である。前記突き刺し強度が300gより小さいと脱落した活物質等によってセパレーターが短絡する可能性がある。

次に本発明のポリエチレン微多孔膜の製造方法について説明する。

本発明のポリエチレン微多孔膜の製造方法は、成膜工程、延伸工程、抽出工程の3工程を基本とし、いずれかの工程もしくはその後で、少なくとも一回の架橋処理を施すことを特徴とする。

《成膜工程》

本発明の中間製品である高分子ゲルは、ポリエチレンを融点以上で可塑剤に溶解して熱溶液とし、これを結晶化温度以下まで冷却する事によって調製される。

ここでいう可塑剤とは、その沸点以下の温度でポリエチレンと均一な溶液を形成しうる有機化合物の事であり、具体的にはデカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、

デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、n-デカン、n-

ドデカン、パラフィン油等が挙げられる。このうちパラフィン油、ジオクチルフタレートが好ましい。高分子ゲル中の可塑剤の割合は特に限定はされないが、20%から90%、好ましくは50%から70%である。20%以下では適当な気孔率を有する微多孔膜を得る事が難しく、90%以上では熱溶液の粘度が低下してシートの連続成形が困難となる。

成膜方法については特に限定はされないが、例えば押出機に高密度ポリエチレンのパウダーと可塑剤を供給し、200°C程度の温度で溶融混練したあと、通常のハンガーコートダイから冷却ロールの上へキャストする事によって数10 μmから数mm厚のシートを連続的に成形する事が出来る。

本発明においては超高分子量ポリエチレンを必須成分としないため、特別な加熱溶解設備を必要とせず、押出機にポリエチレンと可塑剤を添加するだけで極めて簡単に均質なシートの調製を行う事が可能である。

《延伸工程》

次に得られたシートを少なくとも1軸方向に延伸する事によって延伸膜とする。延伸方法としては特に限定はされないが、テンター法、ロール法、圧延法等が使用できる。このうち、テンター法による同時2軸延伸が好ましい。延伸温度は常温から高分子ゲルの融点、好ましくは80~130°C、さらに好ましくは100~125°Cである。延伸倍率は面積倍率で4~400倍であり、好ましくは8~200倍、さらに好ましくは16~100倍である。延伸倍率4倍以下ではセパレーターとして強度が不十分であり、400倍以上では延伸が困難であるのみならず得られた微多孔膜の気孔率の低下等の弊害が生じやすい。

《抽出工程》

次に、延伸膜から可塑剤を抽出除去する事によって微多孔膜とする。抽出方法としては特に限定はされないが、パラフィン油やジオクチルフタレートを使用する場合は塩化メチレンやMEK等の有機溶媒で抽出したあと、得られた微多孔膜のヒューズ温度以下で加熱乾燥する事によって除去する事が出来る。また、可塑剤にデカリソ等の低沸点化合物を使用する場合は微多孔膜のヒューズ温度以下で

加熱乾燥するだけで除去する事が可能である。いずれの場合も膜の収縮による物性低下を防ぐため、膜を拘束する事が好ましい。

《架橋》

第1の製法では、成膜工程後に架橋処理を施す。

架橋の方法としては、紫外線や電子線、ガンマ線に代表される電離放射線、さらには架橋剤や架橋助剤の添加による化学架橋等が挙げられるが、このうち電子線照射による方法が好ましい。

電子線照射を行うときの線量は5～200Mrad、好ましくは10Mrad～100Mrad、さらに好ましくは15Mrad～50Mradである。線量が小さすぎると微多孔膜としたときの耐熱性の改善が不十分であり、線量が大きすぎると微多孔膜のヒューズ効果の発現が緩慢になるとともにその機械強度が低下する。また、機械強度の低下を防止するため窒素ガスを照射操作中に送り込むなどしてその中の酸素濃度を極力低減させた状態で照射を行うことが好ましい。

電子線照射による架橋層の深さは加速電圧に依存するが、シートの厚さを架橋層の深さよりも厚くする事が出来るので、第1の製法では表層のみ架橋したシートを作る事が出来る。かくして架橋されたシートを使用すると多層構造のポリエチレン微多孔膜が得られるが、この場合には仮に高線量を照射した場合も内部に無架橋層が存在するため該膜の機械強度の低下やヒューズ効果の緩慢化を防止する事が出来る。この場合、該膜の全体としてのゲル分率が好ましい範囲に達するよう架橋層の深さに応じて最低線量を増やす事が好ましい。

また、成膜工程時に架橋剤や架橋助剤を添加すると架橋効率が上がるため、さらに低線量でも微多孔膜に十分な耐熱性を付与する事が可能である。

また、ヒューズ時の微多孔膜の収縮を防止するため、可塑剤の抽出後に微多孔膜に更に電子線を照射するなどして再び架橋処理を施してもかまわない。

第2の製法では、延伸工程後に架橋処理を施す。

架橋の方法としては第1の製法と同様の方法が使用できるが、延伸膜は比較的薄いため、電子線照射を行う際には第1の製法よりも低い線量で耐熱性を付与することが出来る。

電子線照射を行うときの線量は1 ~200 Mr ad、好ましくは2 Mr ad ~ 100 Mr ad、さらに好ましくは5 Mr ad ~50 Mr ad である。線量が小さすぎると得られた製品の耐熱性の改善が不十分であり、線量が大きすぎると得

られた製品のヒューズ効果の発現が緩慢になるとともにその機械強度も低下する。

また、一度に高線量を照射すると電子線のエネルギーでポリエチレンが加熱され、膜が溶融する等の不都合が生じやすい。このため、線量を10 Mr ad 以上にするときは数回に分けて照射する事が好ましい。

また、膜のヒューズ時の収縮を防止するため、可塑剤抽出後に電子線を照射するなどして再び架橋処理を施してもかまわない。

第3の製法では、抽出工程後に架橋処理を施す。

架橋の方法としては第2の製法と同様の方法が使用できるが、可塑剤を抽出した膜は比表面積が大きく特に酸素の影響を受けやすいため、電子線照射を行う際は出来るだけ照射装置内の酸素濃度を窒素ガス等の不活性ガスを吹き込むなどして低減する事が好ましい。また、必要に応じて膜の多孔部に様々なガスを導入する事により、架橋と同時に膜の表面修飾を行う事が可能である。

なお、上記の3つの製法の他に、成膜工程、延伸工程、抽出工程の中で架橋処理を施す事も可能である。例えば化学架橋剤を使用するときは、これを原料の中に所定の濃度で添加し、抽出機内の温度を化学架橋剤の反応温度以上とする事によって熱溶液を調製する際に架橋処理を施す事が出来る。また、成膜工程における冷却固化する前の熱溶液や、延伸中のシート、あるいは抽出工程における加熱乾燥中の膜に電子線照射を行うと、比較的高温下での照射となるため高い架橋効率を得る事が可能である。

以上の製法によって得られたポリエチレン微多孔膜は、寸法安定性を高めるため必要に応じて更にそのヒューズ温度以下で熱処理に供してもよい。

また、いずれの製法においても微多孔膜を架橋後に熱処理する事によって、同じ線量でも実質的な架橋密度(ゲル分率)を高める事が可能である。

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

実施例において示される試験方法は次の通りである。

(1) 膜厚

ダイヤルゲージ(尾崎製作所: PEACOCK No.25)にて測定した。

(2) 気孔率

20cm角のサンプルを微多孔膜から切り取り、その体積と重量を求め、得られた結果から次式を用いて計算した。

$$\text{気孔率(\%)} = 100 \times (\text{体積(cm}^3\text{)} - \text{重量(g)}) / 0.95 \text{ } / \text{体積(cm}^3\text{)}$$

(3) 平均孔径

1. SEM法: 走査型電子顕微鏡を用いて測定した。

2. 透過法: 0.5 kg/cm²の差圧下で0.05 重量%のプルラン(昭和電工製)の水溶液を循環させたときに、濾液中に含まれるプルラン濃度を示差屈折率測定から求めた。そして、阻止率50%になるプルランの分子量Mと同水溶液の固有粘度[η]から次式を用いて平均孔径d(μm)を算出した。

$$[\eta] M = 2.1 \times 10^{21} ((d/2)^2)^{3/2}$$

(4) ゲル分率

ASTM D2765に基づき一定の大きさに切り取った微多孔膜のサンプルの沸騰パラキシレン中の12時間可溶分抽出後の重量変化より、抽出前の試料の質量に対する抽出後の残存質量の比として次式により求めた。

$$\text{ゲル分率(\%)} = 100 \times \text{残存質量(g)} / \text{試料質量(g)}$$

(5) 引張強度・引張弾性率

ミネベア社製T C M-500型を用いて、試験片の幅10mm、チャック間50mm、引張速度200 mm/minの条件で引張強度、引張弾性率を測定した。

(6) 突き刺し強度

カトーテック製KES-G5ハンディー圧縮試験器を用いて、針先端の曲率半径0.5mm、突き刺し速度2mm/secの条件で突き刺し試験を行い、最大突き刺し荷重を突き刺し強度(g)とした。また、突き刺し強度に25(μm)/膜厚(μm)を乗じる事によって25μ換算突き刺し強度とした。

(7) 透気度

J I S P - 8 1 1 7 準拠のガーレー式透気度計にて測定した。また、透気度に $25(\mu\text{m})/\text{膜厚}(\mu\text{m})$ を乗じる事によって 25μ 換算透気度とした。

(8) ヒューズ温度

電解液としてプロピレンカーボネートとブチロラクトンの混合溶媒(体積比=1:1)に1.0Mの濃度となるようにホウフッ化リチウムを加えて調製した液を用い、直径1.6mmに切り抜いたポリエチレン微多孔膜に同電解液を含浸させ

この膜を2枚のニッケル製電極を使用して 20 kg/cm^2 の圧力で挟み込み、室温から $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温したときのインピーダンス変化を1V、1kHzの条件下で測定した。この測定においてインピーダンスが 1000Ω に達した温度を微多孔膜のヒューズ温度とした。

(9) ヒューズ速度

ヒューズ温度の測定において、インピーダンス 1000Ω における勾配から、次式により計算した。

$$\log(\text{ヒューズ速度}) = \{ d(\log Z) / d(t) \}_{Z=1000}$$

ここで、Zはインピーダンス(Ω)、t($^\circ\text{C}$)は温度を表す。

(10) 収縮残存率

内径5.4mm、外径8.6mm、厚さ2mmの円形の金枠2枚の間にフッ素ゴム2枚を介して微多孔膜のサンプルを挟み込み、周囲をクリップで固定した。この状態の膜を 160°C のシリコンオイル(信越化学工業: KF-96-10CS)に1分間浸漬して熱処理を行い、未架橋部分の配向を除去した。次に金枠の内径に沿ってサンプルを切り出し、改めて 160°C のシリコンオイルに1分間浸漬し、このときのサンプルの収縮残存率を、サンプルの長径aと短径bから次式により計算した。

$$\text{収縮残存率(\%)} = a/b / (5.4)^2 \times 100$$

(11) 破断時間

幅10mmのポリエチレン微多孔膜を2枚重ねて間隔5.0mmのチャック間に

固定し、100 g の初期加重を与えた微多孔膜のサンプルをあらかじめ160 ℃に加熱したシリコンオイル（信越化学工業：KF-96-10CS）に浸漬したときの応力緩和挙動と目視観察から膜が破断するまでの時間を測定した。ここで、破断時間が10分以上の場合は∞とし評価した。

（12）過充電試験

LiCoO_2 を正極活物質とし、グラファイトおよびアセチレンブラックを導電剤とし、フッ素ゴムを接着剤とし各々 LiCoO_2 ：グラファイト：アセチレンブラック：フッ素ゴム = 88 : 7.5 : 2.5 : 2 の重量比で混合したものとジメチルホルムアミドペーストとして Al 箔に塗布乾燥したシートを正電極とし、ニードルコークス：フッ素ゴム = 95 : 5 の重量比で混合したものをジメチルホルムアミドペーストとして Cu 箔に塗布乾燥したシートを負電極とし、電解液としてプロピレンカーボネートとブチロラクトンの混合溶媒（体積比 = 1 : 1）に 1.0 M の濃度にホウフッ化リチウムを加えて調製した液を用い、リチウムイオン電池を製造した。この電池を 4.2 V で 5 時間充電したあと、さらに定電流で過充電を行った。過充電によって電池の内部温度は上昇し、サンプルのヒューズ温度に達すると電流が遮断されるが、その後 1 時間以上電流復帰の無かったサンプルを O とした。なお、本試験は加速試験であるため実際の電池に装備されている PTC 素子等の安全装置は取り外した状態で行った。

（13）吸収線量

電子線照射装置内の照射位置において、フィルム線量計にて測定した線量を被照射試料の吸収線量とした。

実施例1

重量平均分子量 25 万の高密度ポリエチレン 40 部とパラフィン油（松村石油研究所：P350P）60 部を 35 mm の 2 軸押出機を用いて 200 ℃ で混練し高分子ゲルを調製し、リップ間 1400 μm のハンガーコートダイから 30 ℃ に温度を調整した冷却ロール上に同高分子ゲルをキャストして厚さ 1400 μm のシートとした。このシートに対して表裏から 2 回に分けて 20 Mrad の電子線

照射(計40 Mrad)を行った。加速電圧は200kVであった。次にこの架橋処理を施したシートをバッチ式の同時2軸延伸機を用いて7×7倍に延伸し、その後塩化メチレンでパラフィン油を抽出除去してポリエチレン微多孔膜を作成した。

実施例2

吸収線量を計80 Mradとした以外は実施例1と同様の方法でポリエチレン微多孔膜を作成した。

実施例3

加速電圧を500kV、吸収線量を計20 Mradとした以外は実施例1と同様の方法でポリエチレン微多孔膜を作成した。

実施例4

実施例1と同様の方法で作成したシートをバッチ式の同時2軸延伸機を用いて

7×7倍に延伸し、次に延伸膜の表裏から2回に分けて10 Mradの電子線照射(計20 Mrad)を行った。加速電圧は150kVであった。その後塩化メチレンでパラフィン油を抽出除去してポリエチレン微多孔膜を作成した。

実施例5

実施例1と同様の方法で作成したシートをバッチ式の同時2軸延伸機を用いて7×7倍に延伸し、次に塩化メチレンでパラフィン油を抽出除去した。その後抽出膜の表裏から2回に分けて10 Mradの電子線照射(計20 Mrad)を行い、ポリエチレン微多孔膜を作成した。加速電圧は150kVであった。

実施例6

実施例5において、吸収線量を計10 Mrad、延伸機を連続式の同時2軸延伸機とした以外は同様の方法でポリエチレン微多孔膜を作成した。

実施例7

原料組成をメルトインデックス0.017の線状共重合ポリエチレン(密度0.929、プロピレン含有量1.6モル%)20部、重量平均分子量25万の高密度ポリエチレン(密度0.956)20部、パラフィン油(松村石油研究所:P350P)60部、吸収線量を5 Mradとした以外は実施例6と同様の方法

でポリエチレン微多孔膜を作成した。

実施例8

原料組成をメルトインデックス0.017の線状共重合ポリエチレン(密度0.929、プロピレン含有量1.6モル%)6.75部、重量平均分子量25万の高密度ポリエチレン(密度0.956)38.25部、パラフィン油(松村石油研究所:P350P)55部とし、吸収線量を5Mradとした以外は実施例6と同様の方法でポリエチレン微多孔膜を作成した。

比較例1

実施例1における電子線照射を省略してポリエチレン微多孔膜を作成した。

比較例2

吸収線量を4Mradとした以外は実施例1と同様の方法でポリエチレン微多孔膜を作成した。

比較例3

原料組成を重量平均分子量25万の高密度ポリエチレン13部と粘度平均分子量200万の超高分子量ポリエチレン2部とパラフィン油(松村石油研究所:P350P)85部とした以外は比較例1と同様の方法でポリエチレン微多孔膜を作成した。

比較例4

粘度平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン5.5部と粘度平均分子量30万の高分子量ポリエチレン11.5部と微粉珪酸22部とジオクチルフタレート53部および流動パラフィン8部をヘンシェルミキサーで混合し、当該混合物をΦ30mm²軸押出機に450mm幅のTダイを取り付けたフィルム製造装置で厚さ150μmの膜状に成形した。

成形された膜は1,1,1-トリクロルエタン中に10分間浸漬し、ジオクチルフタレートを抽出した後乾燥し、さらに60℃の25%苛性ソーダ中に60分間浸漬して、微粉珪酸を抽出した後乾燥した。さらに、該微多孔膜を125℃の加熱された一連のロール延伸機により膜厚が30μm～40μmになるように延伸し、115℃の雰囲気下で5秒間熱処理を行ってポリエチレン微多孔膜を作成

した。

かくして作成された微多孔膜を用いて上記の試験方法で試験した結果を表1に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
膜厚 (μm)	27	27	27	25
気孔率 (%)	37	34	37	48
孔径 (μm)	SEM法 透過法	0.01 0.03	0.01 0.03	0.01 0.04
ゲル分率 (%)	22	55	32	37
引張弾性率 (kg/cm ²)	MD T D	7200 7380	7700 7110	7300 7570
引張強度 (kg/cm ²)	MD T D	1470 1350	1510 1350	1520 1400
突き刺し強度 (g/25 μ)	630	630	630	520
透気度 (sec/100cc/25 μ)	980	1830	1100	670
ヒューズ温度 (°C)	133	134	134	134
ヒューズ速度	55	50	42	35
収縮残存率 (%)	21	17	22	27
破断時間 (sec)	∞	∞	∞	∞
過充電試験	3 A 4 A	○ ○	○ ○	○ ○
吸収線量(Mrad)	40	80	20	20
備考	成膜後	成膜後	成膜後	延伸後

表 1 (つづき)

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
膜厚 (μm)	25	29	24	25
気孔率 (%)	41	49	37	41
孔径 (μm)	SEM法 透過法	0.01 0.05	0.01 0.05	0.01 0.04
ゲル分率 (%)	75	68	59	57
引張弾性率 (kg/cm ²)	MD TD	9100 8730	16900 5600	16200 5500
引張強度 (kg/cm ²)	MD TD	1520 1310	1030 610	1220 570
突き刺し強度 (g/25 μ)		540	440	460
透気度 (sec/100cc/25 μ)		660	430	860
ヒューズ温度 (°C)		135	136	130
ヒューズ速度		32	79	30
収縮残存率 (%)		35	28	34
破断時間 (sec)		∞	∞	∞
過充電試験	3 A 4 A	○ ○	○ ○	○ ○
吸収線量(Mrad)		20	10	5
備考		抽出後	抽出後	抽出後

表 1 (つづき)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
膜厚 (μm)	27	25	25	34
気孔率 (%)	42	42	39	63
孔径 (μm)	SEM法 透過法	0.01 0.03	0.01 0.03	0.01 0.24
ゲル分率 (%)		0	0	55
引張弾性率 (kg/cm ²)	MD TD	9700 9180	9440 9050	12700 11900
引張強度 (kg/cm ²)	MD TD	1700 1370	1720 1310	2410 1920
突き刺し強度 (g/25 μ)		640	620	850
透氣度 (sec/100cc/25 μ)		680	680	610
ヒューズ温度 (°C)		137	137	143
ヒューズ速度		89	75	28
収縮残存率 (%)		—	—	31
破断時間 (sec)		1	1	3
過充電試験	3 A 4 A	破裂 破裂	破裂 破裂	○ 破裂
吸収線量		0	4	0
備考		未照射	成膜後	未照射 大孔径

本発明に係るポリエチレン微多孔膜は鋭敏なヒューズ効果と高い耐熱性を併せ持つため、特に電池用セパレーターとして使用することによりヒューズ状態下の

膜の安定性が向上し、破膜による電流復帰を未然に防止する事によって電池の安全性をさらに高める事が可能となる。

【国際調査報告】

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/00500

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C08J 9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C08J 9/00-11/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1996年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 62-132943, A (三菱化成工業株式会社) 16, 6月, 1987 (16, 06, 87), 第1頁左下欄第6-第18行 (ファミリーなし)	1-14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 10. 05. 96	国際調査報告の発送日 04.06.96
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 森川 晃 電話番号 03-3581-1101 内線 3432 4F 9288

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。